


POLYTHIOL

Patent Number: JP1090170
Publication date: 1989-04-06
Inventor(s): KANEMURA YOSHINOBU; others: 02
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent:  JP1090170
Application Number: JP19870244953 19870929
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C149/20; C08G59/40; C09K3/00
EC Classification:
Equivalents: JP2076483C, JP7116129B

Abstract

NEW MATERIAL:A polythiol expressed by the formula [R is H or formula II (p is 1 or 2); n is 1 or 2, provided that m is 1 when R is H and m is 1 or 2 when R is formula II.

EXAMPLE:2,3-Dimercapto-1-propanol(2-mercaptoacetate).

USE:Useful as a polymerization regulator, raw material for synthetic resins, crosslinking agent, vulcanizing agent, curing agent for epoxy resins, agent for forming metallic complexes, biochemical drug and additive for lubricating oils. Especially, sulfur-containing polyurethane resins obtained by thermally polymerizing a polyisocyanate, such as xylylene diisocyanate, isophorone diisocyanate or hexamethylene diisocyanate, have a high-degree refractive index and low decomposability and excellent other various physical properties and are useful as optical parts, etc.

PREPARATION:For example, 2,3-dimercapto-1-propanol is reacted with thioglycolic acid in the presence of a catalyst by heating while removing formed water to afford the aimed compound expressed by the formula.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-90170

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)4月6日

C 07 C 149/20
 C 08 G 59/40
 C 09 K 3/00
 // C 08 G 65/34
 C 09 K 15/12
 C 10 M 135/26
 C 10 N 30:10

N J K
 1 0 6
 N Q S

7188-4H
 7602-4J
 7537-4H
 6944-4J
 6926-4H
 6926-4H
 8217-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリチオール

⑯ 特 願 昭62-244953

⑰ 出 願 昭62(1987)9月29日

⑱ 発 明 者 金 村 芳 信 神奈川県横浜市栄区飯島町2882

⑲ 発 明 者 笹 川 勝 好 神奈川県横浜市港北区北折吉田町151

⑳ 発 明 者 今 井 雅 夫 神奈川県横浜市瀬谷区橋戸町1-11-10

㉑ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリチオール

2. 特許請求の範囲

一般式(1)



(式中、Rは水素原子又は $(CH_2)_m-COOCH-CH_2SH$ (pは1又は2の整数を示す。)を示し、nは1又は2の整数を示す。ただしRが水素原子の場合はmは1であり、Rが $(CH_2)_m-COOCH-CH_2SH$ の場合はmは1又は2の整数を示す。)で表されるポリチオール。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規なポリチオールに関するものである。これらのポリチオールは、重合調整剤、合成樹脂の原料、架橋剤、加硫剤、エポキシ樹脂の硬化剤、酸化防止剤、金属錯体生成剤、生化学的薬物、潤滑油添加剤等として広範囲な用途を有するものである。

(従来の技術)

近年ポリチオール化合物は、樹脂の改質すなわち架橋や酸化防止に利用され始めている。

(発明が解決しようとする問題点)

例えば、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)および、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)をポリイソシアネートと反応させた含硫ウレタン樹脂は、ポリオレフィン系樹脂に比べ、良好な諸物性を有しているが、特に屈折率と分散のバランスの面からは未だ高度なものとは言えない。

(問題点を解決するための手段)

そこで、本発明者らは、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)を用いた場合よりもより高度の屈折率と分散特性を有し、かつ、それら以外の諸物性でも同等又はより高度の物性を有する樹脂原料について鋭意研究を行った。その結果、本発明のポリチオールを用いることにより、この目的を成

就しうることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、ポリウレタン樹脂の原料としても有用な、一般式 (I)



(式中、Rは水素原子又は $(CH_2)_m-COOCH-CH_2SH$ (pは1又は2の整数を示す。)を示し、nは1又は2の整数を示す。ただしRが水素原子の場合はmは1であり、Rが $(CH_2)_m-COOCH-CH_2SH$ の場合はmは1又は2の整数を示す。)で表されるポリチオールを提供するものである。

本発明の新規なポリチオールは具体的には、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール (2-メルカプトアセテート)、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール (3-メルカプトアセテート)、チオジグリコール酸ビス (2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、チオジプロピオン酸ビス (2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、ジチオグリコール酸ビス (2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス (2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、等の化合物である。

有し、特にキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートと加熱重合して得られる樹脂は、ペンタエリスリトールテトラキス (2-メルカプトアセテート) や、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート) を用いた樹脂に比べ、高度の屈折率と低分散性を有し、かつ、その他の諸物性も良好な、光学部品などに有用な含硫ポリウレタン樹脂である。

[実施例]

以下実施例を示す。

実施例 1

2,3-ジメルカプト-1-プロパノール 12.42g、チオグリコール酸 10.00g、p-トルエンスルホン酸 0.3g をベンゼン 100 ml に溶解し加熱還流させた。反応の進行に従い生成する水を留去し、その量が 1.7g となったところで加熱を終了した。次に 5% 重炭酸ソーダ水溶液 100g で系を洗浄したのち、ベンゼン層を硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮

これらの化合物は、2,3-ジメルカプト-1-プロパノールとチオグリコール酸、メルカプトプロピオン酸、チオジグリコール酸、チオジプロピオン酸、ジチオジグリコール酸、ジチオジプロピオン酸等とを、無溶媒または、溶媒中で、p-トルエンスルホン酸、硫酸、塩酸などの触媒を加えたのち、60~200℃に加熱し、生成する水を系外に除去しながら反応させ、反応終了後、反応液を冷却し、希アルカリ水溶液、水で洗浄し、溶媒を用いた場合は、溶媒を除去して得ることができる。なお、溶媒を用いる場合は、原料と反応性を有しないヘキサン、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、キシレンなどの炭化水素類、テトラクロルエタン、クロロホルム、モノクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類などを使用する。

[作用]

かくして得られる本発明の新規なポリチオールは、重合調整剤、合成樹脂の原料、架橋剤、加硫剤、エポキシ樹脂の硬化剤、金属錯体生成剤、生化学的薬物、潤滑油添加剤として広範囲な用途を

して、無色のシロップ 18.56g を得た。

	C	H	S
元素分析値 (%)	30.25	5.21	48.33
計 算 値 (%)	30.28	5.08	48.50
NMR δ CDCl ₃			
	$\delta=1.75$ (m, 2H, $SH \times 2$)		
	2.01 (t, 1H, SH)		
	2.90 (m, 3H, $HSCCH_2CHCH_2O$)		
	3.21 (d, 2H, $HSCCH_2COO$)		
	3.21 (m, 2H, $HSCCH_2CHCH_2O$)		

実施例 2~6

実施例 1 と同様に第 1 表の原料よりポリチオールを合成した。合成したポリチオールの元素分析値と NMR 分析値を第 1 表に記した。

使用例 1

実施例 1 で得られた 2,3-ジメルカプト-1-プロパノール (2-メルカプトアセテート) 13.2g と m-キシリレンジイソシアネート 18.8g を混合し、ジブチルチンラウレート 0.01g を加え均一とした後、シリコン系焼付タイプの離型剤で処理をした

第 1 表

実施例 番号	酸 成 分	アルコール、チオール	ポ リ チ オ ール	元素分析値 (計算値) (%)			NMR分析結果 in CCl_4 δ ppm
				C	H	S	
1	チオグリコール酸	2,3-ジメルカプト-1-プロパノール	2,3-ジメルカプト-1-プロパノール (2-メルカプトアセテート)	30.25 (30.28)	5.21 (5.08)	48.33 (48.50)	1.75 (m, 2H, $\text{SH} \times 2$) 2.01 (t, 1H, SH) 2.90 (m, 3H, $\text{HSCl}_2\text{C}(\text{SiO})_2$) 3.21 (d, 2H, HSCl_2CO) 3.85 (d, 2H, $\text{HSCl}_2\text{CH}(\text{SiO})\text{Cl}_2\text{O}$)
2	メルカプトプロピオン酸	同 上	2,3-ジメルカプト-1-プロパノール (3-メルカプトプロピオネート)	34.07 (33.93)	5.93 (5.70)	45.20 (45.30)	1.74 (m, 3H, $\text{SH} \times 3$) 2.74 (m, 4H, $\text{HSCl}_2\text{CH}_2\text{CO}$) 2.91 (m, 3H, $\text{HSCl}_2\text{C}(\text{SiO})_2$) 3.87 (m, 2H, $\text{HSCl}_2\text{CH}(\text{SiO})\text{Cl}_2\text{O}$)
3	チオジグリコール酸	同 上	チオジグリコール酸ビス (2,3-ジメルカ プトプロピルエステル)	33.00 (33.13)	5.21 (5.00)	44.44 (44.21)	1.76 (t, 4H, $\text{SH} \times 4$) 2.90 (m, 6H, $\text{HSCl}_2\text{CH}(\text{SiO})\text{Cl}_2\text{O} \times 2$) 3.31 (s, 4H, $\text{SCH}_2\text{CO} \times 2$) 3.84 (m, 4H, $\text{SCH}_2\text{CH}(\text{SiO})\text{Cl}_2\text{O} \times 2$)
4	チオジプロピオン酸	同 上	チオジプロピオン酸ビス (2,3-ジメルカ プトプロピルエステル)	36.83 (36.90)	5.82 (5.68)	41.56 (41.04)	1.75 (m, 4H, $\text{SH} \times 4$) 2.60 (m, 8H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{S} \times 2$) 2.91 (m, 6H, $\text{HSCl}_2\text{CH}(\text{SiO})\text{Cl}_2\text{O} \times 2$) 3.83 (m, 4H, $\text{HSCl}_2\text{CH}(\text{SiO})\text{Cl}_2\text{O} \times 2$)

第 1 表 (つづき)

実施例 番号	酸 成 分	アルコール、チオール	ポ リ チ オ ール	元素分析値 (計算値) (%)			NMR分析結果 in CCl_4 δ ppm
				C	H	S	
5	ジチオジグリコール酸	2,3-ジメルカプト-1-プロパノール	ジチオジグリコール酸ビス (2,3-ジメル カプトプロピルエステル)	30.76 (30.44)	4.43 (4.60)	49.03 (48.75)	1.75 (m, 4H, $\text{SH} \times 4$) 2.91 (m, 6H, $\text{HSCl}_2\text{CH}(\text{SiO})\text{Cl}_2\text{O} \times 2$) 3.63 (s, 4H, $\text{SCH}_2\text{CO} \times 2$) 3.83 (m, 4H, $\text{HSCl}_2\text{CH}(\text{SiO})\text{Cl}_2\text{O} \times 2$)
6	ジチオジプロピオン酸	同上	ジチオジプロピオン酸ビス (2,3-ジメルカ プトプロピルエステル)	34.53 (34.10)	5.18 (5.25)	46.00 (45.51)	1.74 (m, 4H, $\text{SH} \times 4$) 2.76 (m, 8H, $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{S} \times 2$) 2.90 (m, 6H, $\text{HSCl}_2\text{CH}(\text{SiO})\text{Cl}_2\text{O} \times 2$) 3.82 (m, 4H, $\text{HSCl}_2\text{CH}(\text{SiO})\text{Cl}_2\text{O} \times 2$)

ガラスモールドとテフロン製ガスケットよりなるモールド型中に泡入した。次いで80℃で3時間、100℃で2時間、120℃で3時間加熱した後、冷却し、モールドから取り出した。この樹脂は屈折率1.62、アッペ数35であり、無色透明で加工性、耐衝撃性も良好であった。

比較例1

ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)21.6g、m-キシリレンジイソシアネート18.8gを混合し、使用例1と同様の方法で重合を行い樹脂を得た。得られた樹脂は、屈折率1.60、アッペ数35であり、無色透明で加工性、耐衝撃性も良好であった。

出願人 三井東圧化学株式会社